

THOMSON  
DELPHION

RESEARCH

PRODUCTS

INSIDE DELPHION

My Account | Products

Search: Quick/Number Boolean Advanced Derive

## Derwent Record

View: [Expand Details](#) Go to: [Delphion Integrated View](#)
[Email](#)

**Derwent Title:** Modification of surface modifying agents to remove by products - by adding reactive substance, where modifying agent is e.g. silane coupling agent and reactive substance is e.g. water or aq. alcohol:

**Original Title:** ☒ JP4342746A2: MODIFICATION OF SURFACE MODIFIER

**Assignee:** NIPPONDENSO CO LTD Standard company  
Other publications from [NIPPONDENSO CO LTD \(NPDE\)](#)...

**Inventor:** None

**Accession/Update:** 1993-014139 / 199718

**IPC Code:** D06M 13/513 ; C08K 5/54 ; C09D 183/00 ; C08K 9/00 ; C08K 9/06 ; C09D 5/00 ; C09J 5/00 ;

**Derwent Classes:** A60; F06;

**Manual Codes:** A08-M01C(Acids, metal compounds adhesion improvers) ,  
F01-H06B(Increasing adhesion of fibres to bulk materials)

**Derwent Abstract:** (JP4342746A) Method comprises adding reactive substance to surface modifying agent to allow the reaction and removing by products formed by the reaction to obtain the surface modifying agent. The surface modifying agent is e.g. silane coupling agents, titanium coupling agents an Al coupling agents. The reactive substance is e.g. water, aq. alcohols or aq. ether, giving rise to alcohols as by products, which are removed by rotary evaporator or heating devices or gelation separation devices.  
USE/Advantage - The modification method removes in advance sided products formed from the surface modifying agents, and permits surface modifying agent to react with the surface of the materials to be treated, securing improved surface modification effects partic. toward powdered or fibre-formed activated carbon, while eliminating necessity to install the waste water treatment.

Dwg.0/2

**Family:** PDF Patent Pub. Date Derwent Update Pages Language IPC Code  
☒ JP4342746A \* 1992-11-30 199302 6 English C08K 5/54  
 Local apps.: JP1991000142486 Filed:1991-05-17 (91JP-0142486)  
 .....  
☒ JP2508554B2 = 1996-06-19 199629 6 English C09D 183/00  
 Local apps.: Previous Publ. JP04342746 (JP 4342746)  
 JP1991000142486 Filed:1991-05-17 (91JP-0142486)  
 .....

**INPADOC Legal Status:** None

**BEST AVAILABLE COPY**

**Priority Number:**

Application Number	Filed	Original Title
JP1991000142486	1991-05-17	MODIFICATION OF SURFACE MODIFIER

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平4-342746

(43) 公開日 平成4年(1992)11月30日

(51) Int.Cl. <sup>1</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C O 8 K 5/54	K C E	7167-4 J		
9/00	K C M	7167-4 J		
// D 0 6 M 13/513				
		7199-3 B	D 0 6 M 13/50	
		7199-3 B	21/00	Z
				審査請求 未請求 請求項の数 1 (全 6 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号 特願平3-142486

(22) 出願日 平成3年(1991)5月17日

(71) 出願人 000004260

日本電装株式会社

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地

(72) 発明者 門脇 覚

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 鈴木 誠

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(72) 発明者 岡本 邦夫

愛知県刈谷市昭和町1丁目1番地 日本電装株式会社内

(74) 代理人 弁理士 高橋 祥泰

(54) 【発明の名称】 表面改質剤の改質方法

(57) 【要約】

【目的】 表面処理時に副産物の生成がなく、優れた表面処理能力を有する表面改質成分を取得すること。

【構成】 例えば、表面改質剤であるシランカップリング剤に水を加えて加水分解反応させ、副産物であるアルコールを反応後から除去し、表面改質成分を取得する。この表面改質成分を、改質された表面改質剤として使用する。

シランカップリング剤 (加水分解) → 表面改質成分 (脱水) → 副産物 (アルコール) 分離液

表面改質成分 → (表面処理に使用)  
副産物 (アルコール) → (回収)

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 表面改質剤に反応物質を添加して反応させ、この反応により生じた副産物を反応液中から除去し、表面改質成分を取得することを特徴とする表面改質剤の改質方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、優れた表面処理性能を発揮させることができる表面改質剤の改質方法に関する。

## 【0002】

【従来技術】 従来、表面改質剤としては、シランカップリング剤、界面活性剤、チタンカップリング剤など多くのものが知られている。これら表面改質剤は、その溶液を浸漬、塗布等の手段により、合成樹脂、繊維、ガラス等の被処理物の表面に接触させ、表面処理を行っている。

## 【0003】

【解決しようとする課題】 しかしながら、表面改質剤は、これを用いて表面処理する際に不要な副産物が生成され、表面処理後にその処理液の廃液中からこの副産物を除去する必要がある。そのため、上記副産物を除去するための、大がかりな廃液処理設備を必要とする。また、表面処理後に被処理物を乾燥する際にも、上記副産物が表面にあるために、大がかりな乾燥設備が必要である。また、表面処理中に上記副産物が生成するため、上記副産物が被処理物の表面に付着し、表面改質剤と被処理物との反応を阻害する。

【0004】 例えば、シランカップリング剤の場合には、その原液（表面改質剤）の50容量%以上のアルコールが、副産物として生成する。しかし、このアルコールは不要な副産物であり、上記のごとく、種々の問題を生ぜしめる。特に、アルコールは廃液中のCOD濃度を著しく向上させる。本発明はかかる問題点に鑑み、表面処理時に副産物の生成がなくなり、優れた表面処理能力を有する表面改質成分を取得することができる、表面改質剤の改質方法を提供しようとするものである。

## 【0005】

【課題の解決手段】 本発明は、表面改質剤に反応物質を添加して反応させ、この反応により生じた副産物を反応液中から除去し、表面改質成分を取得することを特徴とする表面改質剤の改質方法にある。上記表面改質剤は、従来表面改質剤として用いられているものをいい、本発明では、これを原料として、反応物質を反応させている。上記反応物質とは、上記表面改質剤が希釈可能で且つ加水分解反応を起こす性質を有するものをいう。そして、上記副産物としては、上記反応により生成したもので、表面処理に不要なものとする。

【0006】 具体的に、上記表面改質剤としては、例えばシランカップリング剤がある。該シランカップリン

グ剤としては、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエトキシシラン、 $\gamma$ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、N- $\beta$ （アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシラン、ジメチルトリメチル-シリルアミン、N-（ $\beta$ -アミノエチル）- $\gamma$ -アミノプロピルトリメトキシシランなどがある。そして、上記シランカップリング剤に対する反応物質としては、水がある。そして、原料としてシランカップリング剤を用いた場合には、図1に示すごとく、両者の反応、即ち加水分解反応により、副産物としてアルコールが生成する。そして、このアルコールを除去して反応液中から表面改質成分を取得する。該表面改質成分は、表面処理に使用する。

【0007】 また、他の表面改質剤としては、チタンカップリング剤がある。該チタンカップリング剤としては、イソプロピルトリチタネート、イソプロピルトリイソステアロイルチタネート、イソプロピルトリドシドベンゼンスルホンチタネート、テトライソプロピルビスチタネートなどがある。これらにおいても、シランカップリング剤と同様に、加水分解反応により、副産物としてアルコールを生成する。更に他の表面改質剤としては、アルミニウム系のカップリング剤がある。その該当品としては、アセトアルコキシアルミニウムジイソプロピレートがあり、同様に副産物が生成する。

【0008】 次に、上記反応液中から副産物を除去する方法としては、ロータリーエバポレータ等を用いた蒸留方法、減圧蒸留、加熱などがある。また、副産物除去方法としては、反応液のpH調整、反応液にゲル化剤を加えて、表面改質成分をゲル化させ副産物を濾過分離する方法（ゲル化分離法）がある。更に、表面改質成分を乾燥粉末とすることによりアルコール等の副産物を除去し、その後乾燥粉末を再溶解して、表面処理に用いる方法がある。また、塩類に対する表面改質成分とアルコール等の副産物との溶解度の差を利用して液相分離する方法がある。また、吸着剤に対する表面改質成分と副産物との吸着速度差を利用して、副産物を除去する方法もある。上記のごとく副産物を除去し、取得した表面改質成分は、これを表面改質剤として使用する。

【0009】 また、本発明においては、原料としてシランカップリング剤を用い、これを実施例に示すごとく加水分解し、副産物のアルコールを除去し、表面改質成分を得た場合には、該表面改質成分は炭素系の被処理物に対して、特に優れた効果を発揮する。ここに炭素系の被処理物としては、活性炭、活性炭、粒状活性炭、粉末活性炭、脱臭用活性炭などがある。

## 【0010】

【作用及び効果】 本発明においては、従来用いられている表面改質剤を原料とし、これに水、アルコール溶液、エーテル溶液などの反応物質を反応させ、表面改質成分と副産物を生成させる。その後、反応液中より副産物を除去し、表面改質成分を取得する。この表面改質成分

は、改質された表面改質剤として、表面処理に使用する。このように本発明においては、表面処理時に生成する副産物を、表面処理の前行程において上記反応を行い除去している。そのため、表面処理の際には、上記副産物が生成しない。それ故、被処理物の表面処理後において、処理後の廃液中から副産物を除去する必要がない。それ故、従来のごとく大がかりな廃液処理設備、大がかりな乾燥設備を設ける必要がない。また、表面処理中において上記副産物が生成しないので、かかる副産物が被処理物の表面に付着することもなく、表面改質剤と被処理物との反応が阻害されない。したがって、本発明によれば、表面処理時に副産物の生成がなく、優れた表面処理能力を有する表面改質成分を取得することができる。表面改質剤の改質方法を提供することができる。

## 【0011】

## 【実施例】

## 実施例1

原料（表面改質剤）であるシランカップリング剤として、 $\gamma$ -アミノプロピルトリエキシシラン（ $H_2NC_3H_6Si(OC_2H_5)_3$ ）（以下、 $\gamma$ -APTSという）を用い、このものを本発明法を用いて処理し、改質された表面改質剤を得た。その後、該表面改質剤を用いて、比表面積が1200 $m^2/g$ の活性炭素繊維を表面処理し、その効果を測定した。以下、これを詳述する。まず、上記 $\gamma$ -APTSに反応物質としての水を加えて加水分解反応を行い、不必要な副産物として多量のアルコールを生成させ、反応液中よりこのアルコールを除去した。

【0012】その反応式を以下に示す。

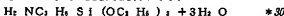


表1 脱アルコール率

回 数	1	2	3	4	平 均
脱アルコール率 (%)	96	96	94	95	95

【0015】表1は、上記改質方法を4回行った場合をそれぞれ示している。いずれの場合も、高い副産物除去率、即ち高いアルコール除去率を示している。次に、表2に示すごとく、本発明にかかる上記脱アルコール処理を行った表面改質剤（処理液No. 1~3）と、比較例としての未処理表面改質剤（ $\gamma$ -APTS、処理液No. C1~C3）を用い、上記活性炭素繊維をそれぞれ表面処理した。上記表面処理は、各処理液500mlに活性炭素繊維を3g投与し、1hr後に濾過することに

\* $\rightarrow H_2NC_3H_6Si(OH)_3 + 3C_2H_5OH$   
このように、上記反応により、 $\gamma$ -APTS1モルから副産物としてのエタノールが3モル生成する。また、上記反応により、表面改質成分としての上記 $H_2NC_3H_6Si(OH)_3$ 、[3-アミノプロピルトリエキシシランオリゴマー]が得られる。

【0013】上記の加水分解方法、及びアルコールの除去は、次の方法により行った。まず、 $\gamma$ -APTSを水で2~20倍に希釈して加水分解させ、エタノールを生成させる。次に、図2に示すごとく、ロータリーエバポレーターの蒸留用丸底フラスコ1に上記の加水分解反応液を入れて、加温（40~70℃）、減圧（1.013×10<sup>5</sup> Pa以下）の条件下でエタノールを蒸発させる。この場合、例えば加水分解反応液が500mlの場合、約1時間で蒸留が完了する。なお、上記蒸留時には、図2に示すごとく、回転する丸底フラスコ1内に原料としてのシランカップリング剤と水を入れ、ヒータ16を設けた温水浴15により、加熱する。そして、アルコール31を回収用フラスコ25内に回収する。上記丸底フラスコ1は、コンデンサ2、パイプ26を介して真空パイプ4に接続されている。コンデンサ2には、入口21から出口22に向けて冷却水が導入されている。なお、符号23は回収用パイプである。これにより、目的とする表面改質成分、即ち改質された表面改質剤が得られた。次に、上記蒸留処理により、生成アルコールがどの程度除去できたかを、TN-TOC計（全窒素、全炭素分析装置）で測定した。その結果を表1に示す。

## 【0014】

## 【表1】

より行った。廃水は、その濃度である。また、本発明にかかる表面改質剤は、上記のごとくして得た表面改質成分を50%水溶液としたものである。そして、表面処理後の廃水中に含まれるアルコール濃度を比較した。その結果を表2に示す。同表には、表面処理前の処理液中、表面処理後の処理液（廃水）中における窒素、炭素、アルコールの各濃度を併示した。

## 【0016】

## 【表2】

表2 成分濃度

処理液No.		処理前液の成分濃度 (ppm)			処理後液の成分濃度 (ppm)		
		窒素	炭素	アルコール	窒素	炭素	アルコール
比較例	C1	105.7	817.9	545.2	27.2	547.5	471.3
	C2	253.3	1377	1328	85.3	1324	1305
	C3	505.8	4039	2798	236.4	3334	2638
本発明	1	105.9	229.5	27.5	26.5	85.3	14.9
	2	228.2	724.1	105.4	68.9	236.0	34.0
	3	455.8	1451	212.7	213.3	539.0	81.6

【0017】表2より知られるごとく、廃水中のアルコール濃度は、本発明にかかる表面改質剤（No. 1～3）に関しては著しく低減（95%以上）できることがわかる（No. C1～C3とNo. 1～3を比較）。また、この効果のために、廃水中に含まれるCOD濃度も廃水基準以下になり、従来必要であった大がかりな廃水設備が不要になった。また、本発明による脱アルコール処理により加水分解のアルコール成分が減少したため、表面処理後に活性炭素繊維の表面に残留しているアルコ-

\*アルコールを除去するための乾燥効率が著しく（2～3倍）向上した。また、表面処理中に副産物のアルコールが生成しないため、活性炭素繊維に対して優れた表面処理を施すことができた。次に、本発明による脱アルコール処理により、表面処理効率が向上した結果につき、表3を用いて説明する。

【0018】

【表3】

表3 表面改質成分の担持量測定

処理液No.	A (%)	B (%)	
比較例	C1	11.5	74.8
	C2	24.7	66.9
	C3	32.2	43.4
本発明	1	11.7	74.9
	2	25.3	72.0
	3	40.0	56.1

A: (処理液 (活性炭素繊維) に担持された表面改質成分 / 活性炭素繊維重量) × 100%  
 B: 担持された表面改質成分 / 処理液中の表面改質成分 × 100%

【0019】表3から知られる様に、本発明にかかる脱アルコール処理液（No. 1～3）を用いると、表面改質成分である  $[H_2N-C(=O)-H_2-Si(OH)_3]$  が被処理物である活性炭素繊維に担持される効率が向上していることが確認できる。特に、被処理物に対する表面改質成分濃度（同表のA%）が上がるほど担持効率（同表のB%）は顕著に現れる。なお、同表のB（%）は、表面改質成分が担持に使用された割合を示しているので、そ

の数字が高い程多くの表面改質成分が担持されたことを示している。次に、上記表3で示した6種類の処理液を用いて表面処理を行った活性炭素繊維につき、その単成分ガス吸着性能につき、測定した。その結果を表4に示す。

【0020】

【表4】

表4 炭素系吸着剤の吸着成分の吸着性能

炭素系吸着剤		除去率 (%)		
		酸化水素	アセトアルデヒド	トルエン
比	C11	84.1	98.7	76.7
較	C12	100	100	87.2
例	C13	86.0	99.8	44.9
本	11	100	100	75.3
発	12	100	99.4	54.2
明	13	78.0	91.5	38.7

【0021】同表において、表面処理繊維No. C11～C13は前記の比較例処理液C1～C3を用い、またNo. 11～13は前記本発明にかかる処理液1～3を用いて表面処理を行った活性炭素繊維を示している。また、吸着性能の測定方法は、ガスクロマトグラフィ分析によった。また、各ガスの初期濃度は酸化水素及びアセトアルデヒドはそれぞれ1000ppm、トルエンは900ppmであった。また、活性炭素繊維は0.05g用いた。また、同表の「除去率」は〔(初期濃度-1時間後の濃度)/初期濃度〕×100%で示す。

【0022】同表より、炭素系の除去性能に関しては、熱酸性ガスと表面改質成分中のアミノ基とが反応して、著しく優れた性能を示すことがわかる。また、本発明の場合(No. 11～13)には、未処理表面改質剤を使用した比較例の場合(No. C11～C13)に比べて、処理液が低濃度でピークの吸着性能を示していることがわかる。したがって、活性炭素繊維において、同\*

\* 脱臭性能を発揮させるためには、本発明にかかる脱アルコール表面改質成分を用いれば、低濃度の処理液でよいことになる。

#### 【0023】実施例2

実施例1で示した、ロータリエバポレータを用いた方法よりも簡便な方法として、減圧を用いず、加熱のみでシランカップリング剤の脱アルコールを行った。その6回の改質方法における結果を表5に示す。原料の表面改質剤としては、実施例1と同じものを用いた。また、加水分解溶液としては、上記表面改質剤の濃度20～50%の水溶液とした。加熱温度は70～90℃とした。脱アルコール率は、表5に示すごとく約91%であった。また、これにより得られた、改質された表面改質剤に付いても、実施例1と同様の表面処理効果が得られた。

#### 【0024】

【表5】

回数	1	2	3	4	5	6	平均
脱アルコール率 (%)	96	91	90	89	94	82	91

#### 【0025】実施例3

原料のシランカップリング剤として(A) γ-グリシドキシプロピルトリメトキシシラン、(B) N-β(アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシラン、(C) ジメチルトリメチルシリルアミン、(D) N-(β-アミノエチル)-γ-アミノプロピルトリメトキシシランを用いた。そして、実施例1又は実施例2と同様に、各シランカップリング剤につき脱アルコール処理を行い、また表面処理を行った。いずれの場合も実施例1と同様の効果が得られた。

#### 【0026】実施例4

実施例1～3により製造した表面改質成分を用い、実施例1で示した活性炭素繊維に代えて、粒状活性炭、粉末

活性炭、及びゼオライト、シリカゲルなどの無機物質に、表面処理を行った。この場合も実施例1と同様の効果が得られた。

#### 【図面の簡単な説明】

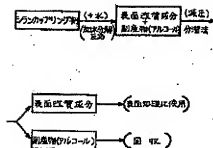
【図1】シランカップリング剤を用いた場合の本発明の説明図。

【図2】実施例における減圧蒸留の説明図。

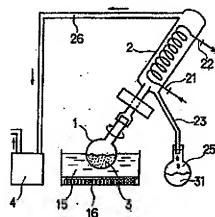
【符号の説明】

- 1... 温水浴、
- 3... 表面改質剤の水溶液、
- 1... 回収アルコール、
- 4... 真空ポンプ、

【図1】



【図2】



フロントページの続き

(51) Int. Cl.<sup>6</sup>

D 0 6 M 23/00

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所